

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-210009

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

(21)Application number : 04-230304

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1992

(72)Inventor : SATO MORIMASA
IWASAKI MASAYUKI
SHINOZAKI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number : 03275553

Priority date : 23.10.1991

Priority country : JP

(54) METHOD FOR CORRECTING DEFECT OF COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method for manufacturing the color filter having a pattern which is finally superior in flatness, nondefective, and stable by correcting a color filter which has a small number of defective picture elements by an easy method.

CONSTITUTION: The defect correcting method for the color filter includes (1) a process wherein red, green, blue, and black matrix picture elements are formed on a substrate, (2) a process wherein a colored photosensitive transfer material having a colored photosensitive resin layer of the same color with the defective picture element is brought into contact with an area including the defective part of one picture element, (3) a process wherein the area where the colored photosensitive transfer material is brought into contact is exposed through the substrate to set the colored photosensitive resin layer at the defective part, (4) a process wherein the unset part of the colored photosensitive resin layer is removed, etc.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-210009

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7348-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-230304	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)8月28日	(72)発明者	佐藤 守正 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-275553	(72)発明者	岩崎 政幸 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32)優先日	平3(1991)10月23日	(72)発明者	篠崎 文明 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 カラーフィルターの欠陥修正方法

(57)【要約】

【目的】 少数の欠落画素があるカラーフィルターを簡便な方法で修正し、最終的に平坦性の優れた、欠陥のない安定なパターンを有するカラーフィルターを製造する方法を提供する。

【構成】 カラーフィルターの欠陥修正方法が、(1)基板上に赤、緑、青色及びブラックマトリックス画素を形成する工程、(2)上記いずれかの画素の欠落部分を含む領域に、該欠落画素と同一の色の着色感光性樹脂層を有する着色感光性転写材料を密着させる工程、(3)上記着色感光性転写材料が密着された領域に該基板を介して露光を行い、該欠落部分の着色感光性樹脂層を硬化する工程、(4)上記着色感光性樹脂層の未硬化部分を除去する工程、を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 基板上に赤、緑、青色及びブラックマトリックス画素を形成する工程、(2) 上記いずれかの画素の欠落部分を含む領域に、該欠落画素と同一の色の着色感光性樹脂層を有する着色感光性転写材料を密着させる工程、(3) 上記着色感光性転写材料が密着された領域に該基板を介して露光を行い、該欠落部分の着色感光性樹脂層を硬化する工程、(4) 上記着色感光性樹脂層の未硬化部分を除去する工程、を含むことを特徴とするカラーフィルターの欠陥修正方法。

【請求項2】 請求項1において、該着色感光性転写材料が、仮支持体上にアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層、分離層、着色感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と該仮支持体の間の接着力が最も小さいことを特徴とする着色感光性転写材料であることを特徴とするカラーフィルターの欠陥修正方法。

【請求項3】 請求項1において、該着色感光性樹脂層の感光波長域における該赤、緑、青色及びブラックマトリックス画素の光透過率が2%以下であることを特徴とするカラーフィルターの欠陥修正方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶を用いたカラーテレビ、カラー表示デバイス、カラー撮像デバイス等に使用されるカラーフィルターの、製造時に発生する画素等の欠落を修正する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子用のカラーフィルターを作成する方法としては、印刷法、染色法、顔料分散法（特開昭57-16407号公報）、電着法、着色感光性層転写法（特願平2-400047号）などが知られている。液晶表示素子を用いたデバイスでは静止画像を見る機会も多く、カラーフィルターを構成する各色の画素の欠陥が零であることが望ましい。しかし、周囲の微小なゴミや基板の洗浄工程の不十分などに起因する画素の欠落が全く無いカラーフィルターを多数製造するには多くの困難を伴う。そこでさらに歩留まりを向上するために、少数の欠落画素を有するカラーフィルターの修正方法が求められてきた。

【0003】しかし、従来の、着色感光性樹脂塗布液を用いた欠陥修正法では、塗布技術の限界から、欠陥部に平坦性の良好な修正画素を形成することは非常に困難であった。また、複数の色の欠陥がある場合には、着色感光性樹脂塗布液を塗布・露光・現像する工程を複数回繰り返す必要があり、膨大な手間を要すると共に、新たな欠陥が生じることもあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる点に鑑み、少数の欠落画素があるカラーフィルターを簡便な方法で修正し、最終的に平坦性の優れた、欠陥のない安定

なパターンを有するカラーフィルターを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1) 基板上に赤、緑、青色及びブラックマトリックス画素を形成する工程、(2) 上記いずれかの画素の欠落部分を含む領域に、該欠落画素と同一の色の着色感光性樹脂層を有する着色感光性転写材料を密着させる工程、(3) 上記着色感光性転写材料が密着された領域に該基板を介して露光を行い、該欠落部分の着色感光性樹脂層を硬化する工程、(4) 上記着色感光性樹脂層の未硬化部分を除去する工程、を含むことを特徴とするカラーフィルターの欠陥修正方法により達成された。本発明の欠陥修正方法によれば、修正部の画素の平坦性が良好で、多色の欠陥が存在する場合でも、各欠陥部毎に選択した感光性着色転写材料を必要箇所に密着させ、一度の露光と一度の現像処理で一括修正することができる。以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】本発明で使用する着色感光性転写材料としては、特開平4-208940号明細書、特願平2-238286号明細書、特願平3-9292号明細書、特願平3-120223号明細書、特願平3-153227号明細書等に記載されたものを使用することができ、特に本願の方法において好ましいのは特願平3-153227号明細書に記載のものである。

【0007】修正すべきカラーフィルターは、本質的にどのような公知の方法で作成したものでよいが、好ましくは欠陥部において透明基板の表面が露出するものであって、例えば特開昭57-16407号公報に記載の顔料分散した感光性樹脂を塗布、乾燥し、露光現像を繰り返すことにより透明基板上に形成したもの、上記公報に記載された着色感光性転写材料を用いて形成したもの、一般の印刷法によるものが好ましい。しかし欠陥部に透明基板の表面が露出していないタイプ、例えば、特開平3-282404号、特願平2-238286号明細書に記載の方法で形成したものでも良い。染色法であっても特開平1-293304公報に記載のような、非染色部が現像により除去されるタイプであれば、本願方法を適用することにより平坦性の優れたカラーフィルターを与える点で好ましい。

【0008】本願の修正すべきカラーフィルターの欠陥部が、透明基板の露出部であるときには、特願平3-84037号明細書に記載の基板処理法を適用すれば、本願着色感光性転写材料の優れた密着性が実現できる。

【0009】本発明の方法において使用する着色感光性転写材料としては、仮支持体上にアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層、分離層、着色感光性樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性樹脂層と該仮支持体の間の接着力が最も小さいことを特徴とする着色感光性転写材料が特に好ましいので次に詳細に説明する。

【0010】該感光性転写材料の仮支持体としては、熱可塑性樹脂層と申分の無い剥離性を有し、化学的および熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されるべきであり、具体的にはテフロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。仮支持体の厚みは $5\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ が適当であり、好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ である。

【0011】熱可塑性樹脂層として用いる有機高分子物質としてはヴィカーVicat法（具体的にはアメリカ材料試験法エーエスターエムデーASTMD1235によるポリマー軟化点測定法）による軟化点が約 80°C 以下の有機高分子物質より選ばれることが好ましい。この理由は軟化点の低いポリマーを用いることにより、転写シートを凹凸のある基板上に熱と圧で転写する際に下地の凹凸を完全に吸収し、気泡残りが全く無い状態で転写するためである。軟化点が高いポリマーを用いた場合は、高い温度で転写する必要があるが、作業実質上不利である。この様な点で熱可塑性樹脂層に用いられる有機高分子物質としてはVicat法による軟化点が約 80°C 以下のもの、好ましくは 60°C 以下、特に好ましくは 50°C 以下のものである。軟化点が 80°C 以下のものとしては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのケン化物、から少なくとも1つ選ばれるのが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行）による軟化点が約 80°C 以下の有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することができる。またアルカリ水溶液に可溶な樹脂の例としては、アルカリ可溶性光重合性樹脂に用いられる、公知の高分子結合剤を挙げる事ができる。（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸アルキルエステル（アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など）との共重合物、ポリ（メタ）アクリル酸、スチレンと無水マレイン酸などの不飽和二塩基酸無水物との共重合物、および該ポリマーとアルコール類との反応物、セルロースの多塩基酸無水物との反応物などがある。

上記のポリマーのうち、本発明の結合剤として特に好適に用いられるものは、スチレン／無水マレイン酸共重合体、特開昭60-258539号明細書記載のメタクリル酸メチル／メタクリル酸／メタクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸ベンジル四元共重合体、特公昭55-38961号明細書記載のスチレン／マレイン酸モノ- n -ブチルエステル共重合体、特公昭54-25957号明細書記載のスチレン／メタクリル酸メチル／ア

クリル酸エチル／メタクリル酸の四元共重合体、特開昭52-99810号明細書記載のメタクリル酸ベンジル／メタクリル酸共重合体、特公昭58-12577号明細書記載のアクリロニトリル／メタクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸の三元共重合体、および特公昭55-6210号明細書記載のメタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／アクリル酸の三元共重合体とイソプロパノールで一部分エステル化したスチレン／無水マレイン酸共重合体の2種などである。

【0012】軟化点が 80°C 以上の有機高分子物質においてもその有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を 80°C 以下に下げることが可能である。またこれらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために実質的な軟化点が 80°C を越えない範囲で各種のポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤、等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートビフェニルジフェニルフォスフェートを挙げるができる。

【0013】熱可塑性樹脂層の厚みは $6\mu\text{m}$ 以上が好ましい。この理由としては熱可塑性樹脂層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以下であると $1\mu\text{m}$ 以上の下地の凹凸を完全に吸収することが不可能であるためである。上限については、現像性、製造適性から約 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは約 $50\mu\text{m}$ 以下である。

【0014】感光性転写材料の転写条件によつては、転写中に熱可塑性樹脂が周囲にはみ出して永久支持体を汚染することがある。この汚染を防止するためには、上述の熱可塑性樹脂との中から、アルカリ水溶液に溶解するものが好ましい。アルカリ水溶液に溶解するものであれば、後の処理により容易に除去することが可能だからである。

【0015】本発明においてアルカリ水溶液とは、アルカリ性物質の希薄水溶液であるが、さらに水と混和性の有機溶剤を少量添加したものも含む。適当なアルカリ性物質はアルカリ金属水酸化物類（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）アルカリ金属メタケイ酸塩類（メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）または磷酸三ナトリウムである。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%～30重量%であり、pHは8～14が好ま

しい。

【0016】水と混和性の適当な有機溶剤は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の濃度は0.1重量%~30重量%である。さらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01重量%~10重量%が好ましい。

【0017】分離層としては水またはアルカリ水溶液に分散または溶解し、低い酸素透過性を示すものであれば良く、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号や特公昭56-40824号の各明細書に記載のポリビニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン/マレイン酸の共重合体、およびマレイネート樹脂さらにこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0018】特に好ましいのは、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせである。ポリビニルアルコールは鹸化率が80%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有量は分離層固形分の1重量%~75重量%が好ましく、より好ましくは1重量%~60重量%、更に好ましくは10重量%~50重量%である。1重量%未満では、感光性樹脂層との十分な密着が得られず、75重量%を越えると、酸素遮断能が低下する。分離層の厚みは非常に薄く、約0.1~5μm、特に0.5~2μmである。約0.1μm未満だと酸素の透過性が高すぎ、約5μmを越えると、現像時または分離層除去時に時間がかかりすぎる。

【0019】着色感光性樹脂層は少なくとも150℃以下の温度で軟化もしくは粘着性になることが好ましく、熱可塑性であることが好ましい。公知の光重合性組成物を用いた層の大部分はこの性質を有するが、公知層の一部は、熱可塑性結合剤の添加あるいは相溶性の可塑剤の添加によって更に改質することができる。本発明において、感光性樹脂層の素材としては公知の、例えば特開平3-282404に記載されている感光性樹脂がすべて使用できる。具体的には、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダ

ーからなる感光性樹脂層、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物等が挙げられる。その中でも特に好ましいのは光重合性樹脂である。その光重合性樹脂は光重合開始剤、光重合性モノマーおよびバインダーを基本構成要素として含む。

【0020】感光性樹脂としてはアルカリ水溶液により現像可能なものと、有機溶剤により現像可能なものが知られているが、公害防止、労働安全性の確保の観点からアルカリ水溶液現像可能なものが好ましい。感光性樹脂層のアルカリ現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液であるが、さらに水と混和性の有機溶剤を少量添加したものも含まれる。適当なアルカリ性物質、水と混和性の適当な有機溶剤、界面活性剤の種類、濃度等は、上述したものと同一である。但し、熱可塑性樹脂層の処理液と感光性樹脂層の現像液が同一である必要はなく、処方が異なっても良い。

【0021】現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。光重合性遮光材料層の未硬化部分を除去するには現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦る、超音波を照射するなどの方法を組み合わせることができる。現像液の液温度は通常室温付近から40℃が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0022】該感光性樹脂層には顔料もしくは染料等の着色材料を添加する。すべての着色材料は感光性樹脂層中に実質的に均一に分散されており、5μm以下の粒径、好ましくは1μm以下の粒径を有していなければならない。カラーフィルターの作成に当たっては、0.5μm以下の粒径のものが特に好ましい。

【0023】適当な顔料もしくは染料の例は次の通りである。ピクトリア・ピュアブルーBO (C. I. 42595)、オーラミン (C. I. 41000)、ファット・ブラックHB (C. I. 26150)、モノライト・エローGT (C. I. ピグメントエロー12)、パーマネント・エローGR (C. I. ピグメント・エロー17)、パーマネント・エローHR (C. I. ピグメント・エロー83)、パーマネント・カーミンFBB (C. I. ピグメント・レッド146)、ホスターバームレッドESB (C. I. ピグメント・バイオレット19)、パーマネント・ルビーFBH (C. I. ピグメント・レッド11)、ファステル・ピンクBスプラ (C. I. ピグメント・レッド81)、モナストラル・ファースト・ブルー (C. I. ピグメント・ブルー15)、モノライト・ファースト・ブラックB (C. I. ピグメント・ブラック1) 及びカーボン。さらにカラーフィルターを形成するのに適当な顔料としては、C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C.

I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・グリーン36、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：4、C. I. ピグメント・ブルー15：6、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64を挙げることができる。

【0024】該感光性樹脂層は、貯蔵の際汚染や損傷に対して保護するために、支持体に相対する側に薄い被覆シートを有する。被覆シートは仮支持体と同じかまたは類似の材料からなっても良いが、感光性樹脂層から容易に分離されねばならない。被覆シート材料としては例えばシリコーン紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフルオールエチレンシートが適当である。被覆シートの厚みは約5から100 μ mであるのが好ましい。特に好ましくは10～30 μ m厚のポリエチレンまたはポリプロピレンフィルムである。

【0025】本発明に用いる感光性転写材料は、仮支持体上に熱可塑性樹脂層溶液を施し、乾燥することにより熱可塑性樹脂層を設け、その後熱可塑性樹脂層上に熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤からなる分離層材料の溶液を塗布し、乾燥し、その後感光性樹脂層を分離層を溶解しない溶剤で塗布、乾燥して設ける。または別の被覆シート上に感光性樹脂層を設けて、前記の仮支持体上に熱可塑性樹脂層及び分離層を有するシートの両方のシートを分離層と感光性樹脂層が接するように相互に貼り合わせることもまたは、別の被覆シートとして、熱可塑性樹脂層を有する仮支持体を用意し、この熱可塑性樹脂層を、被覆シート上の感光性樹脂層及び分離層からなるシートの分離層とを貼り合わせることににより有利に製造される。

【0026】塗布により熱可塑性樹脂層を設けた仮支持体の代わりに、熱可塑性樹脂のシートと仮支持体シートの接着した2層または多層シートを用いることもできる。熱可塑性樹脂のシートとしては前記の熱可塑性樹脂層用の材料が使用できるが、この場合はポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムが特に好ましい。仮支持体上にポリエチレンやポリプロピレンフィルムシートを設ける方法としては、仮支持体上にポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、天然ゴム、合成ゴム等の溶液を塗布乾燥することにより接着剤層を設け、この上にポリエチレン、ポリプロピレンフィルム等を加圧加熱下に張り合わせる方法、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド樹脂、石油樹脂、ロジン類、ワックス類の混合物からなる接着剤を加熱溶融して仮支持体上に塗布した後で直ちにポリエチレン、ポリプロピレンフィルム等を貼り合わせる方法、ポリエチレン、ポリプロピレン等を溶融状態にし、押出し機によりフィルム状に押

出し、溶融状態のまま、仮支持体を圧着してラミネートする方法等が挙げられる。

【0027】永久支持体上に感光性転写材料の感光性樹脂層を張り合わせた後で仮支持体を剥そうとすると、フィルムと人体が帯電して不快な電撃ショックを受けることがあり、更に、この帯電のために周囲からゴミを吸い寄せて引き続く露光工程で未露光部が生じ、ピンホールの原因となることがある。そこで、本発明に使用する感光性転写材料においては、帯電を防止するため、仮支持体の少なくとも一方の面に導電性層を設けてその表面電気抵抗を $10^{13}\Omega$ 以下としたか、あるいは仮支持体自体に導電性を付与してその表面電気抵抗を $10^{13}\Omega$ 以下としたものを用いることが好ましい。

【0028】仮支持体に導電性を付与するには、仮支持体中に導電性物質を含有させれば良い。例えば、金属酸化物の微粒子や帯電防止剤を練り込んでおく方法が好適である。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデンの中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物、及び／またはその複合酸化物の微粒子である。帯電防止剤としては例えば、アニオン界面活性剤としてアルキル燐酸塩系（例えば、花押石鹼（株）のエレクトロストリッパーA、第一工業製薬（株）のエレノンNo19等）が、両性界面活性剤としてベタイン系（例えば、第一工業製薬（株）のアモーゲンK、等）が、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸エステル系（例えば、日本油脂（株）のニツサンノニオンL、等）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系（例えば、花王石鹼（株）のエマルゲン106、120、147、420、220、905、910、日本油脂（株）のニツサンノニオンE、等）が有用である。その他、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等のものが用いられる。

【0029】仮支持体上に導電性層を設ける場合には、導電性層としては公知のものの中から適宜選択して用いる事ができ、特に導電性物質として、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性金属酸化物、及び／またはその複合酸化物の微粒子を含有させる方法が、湿度に影響されない導電性を示すので好ましい。結晶性金属酸化物またはその複合酸化物の微粒子は、その体積抵抗が $10^7\Omega\cdot cm$ 以下である事が好ましく、特に $10^5\Omega\cdot cm$ 以下である事が好ましい。

【0030】その粒子サイズは、0.01～0.7 μ m、特に0.02～0.5 μ mである事が好ましい。導電性の結晶性金属酸化物及びその複合酸化物の微粒子の

製造方法については、特開昭56-143430号に詳細に記載されているが、それらについて略述すれば、第1に金属酸化物微粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第2に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等である。異種原子を含む例としてはZnOに対してAl、In等、TiO₂に対してはNb、Ta等、SnO₂に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等が挙げられる。異種原子の添加量は0.01~30mol%の範囲が好ましく、0.1~10mol%が特に好ましい。導電性粒子の使用量は0.05g/m²~20g/m²がよく、0.1g/m²~10g/m²が特に好ましい。

【0031】これら導電性層には、バインダーとして、ゼラチン、セルロースナイトレート、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセートブチレート、セルロースアセートプロピオネート等のようなセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アルキル（アルキル基C1~C4）アクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマーまたは、共重合体、可溶性ポリエステル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド等を使用することができる。これらのバインダー中への導電性粒子の分散に際しては、チタン系分散剤或いはシラン系分散剤のような分散液を添加してもよい。またバインダー架橋剤等を加えても何らさしつかえはない。

【0032】チタン系分散剤としては、米国特許4,069,192号、同4,080,353号等に記載されているチタネート系カップリング剤、及びプレニャクト（商品名：味の素（株）製）等を挙げる事ができる。シラン系分散剤としては、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が知られており「シランカップリング剤」として信越化学（株）等から市販されている。バインダー架橋剤としては、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を挙げる事ができる。

【0033】本発明における好ましい導電性層は、導電性微粒子をバインダーに分散させ支持体上に設けることにより、または支持体の下引処理をほどこし、その上に伝導性微粒子を被着させることにより設けることができる。本発明において導電性層が支持体の感光性樹脂層とは反対側の面に設けられる場合には、耐傷性を良好なものとするために、導電性層の上に更に疎水性重合体層を設ける事が好ましい。この場合、疎水性重合体層は、有機溶剤に溶解した溶液または水性ラテックスの状態で塗

布すればよく、塗布量は乾燥重量にして0.05g/m²~1g/m²程度がよい。

【0034】疎水性重合体としては、セルロースエステル（例えばニトロセルロース、セルロースアセテート）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレート等を含むビニル系ポリマーや有機溶剤可溶性ポリアミド、ポリエステル等のポリマーを挙げる事ができる。この層には、すべり性を付与するためのすべり剤、例えば特開昭55-79435号に記載があるような有機カルボン酸アミド等を使用しても差しつかえないし、またマツト剤等を加えることも何ら支障はない。このような疎水性重合体層を設けても本発明の導電性層の効果は実質的に影響を受けない。

【0035】下塗層を設ける場合には、特開昭51-135526号、米国特許3,143,421号、同3,586,508号、同2,698,235号、同3,567,452号等に記載されているような塩化ビニリデン系共重合体、特開昭51-114120号、米国特許3,615,556号等に記載されているようなブタジエン等のジオレフィン系共重合体、特開昭51-58469号等に記載されているようなグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタアクリレート含有共重合体、特開昭48-24923号等に記載されているようなポリアミド・エピクロルヒドリン樹脂、特開昭50-39536号に記載されているような無水マレイン酸含有共重合体等を用いる事ができる。

【0036】更に、特開昭56-82504号、特開昭56-143443号、特開昭57-104931号、特開昭57-118242号、特開昭58-62647号、特開昭60-258541号等に示されている導電性層も適宜用いる事ができる。

【0037】導電性層を、仮支持体フィルムと同一または異なったプラスチック原料に含有せしめ、仮支持体用フィルムを押し出す際に同時に共押し出した場合には、接着性、耐傷性に優れた導電性層を容易に得る事ができるので、この場合には前記の疎水性重合体層や下塗層を設ける必要がなく、本発明における導電性層の特に好ましい実施態様である。導電性層を塗布する場合には、ローラーコート、エアナイフコート、グラビアコート、バーコート、カーテンコート等、通常の方法が採用できる。

【0038】仮支持体の、熱可塑性樹脂層を設けない側の面に導電性層を設ける場合には、該熱可塑性樹脂層と支持体の接着力を上げるため、仮支持体に、例えばグロー放電処理、コロナ処理、紫外線照射処理などの表面処理を行ったり、熱可塑性樹脂層中にクレゾールノボラック樹脂やレゾルシン等のフェノール性物質を添加したり、仮支持体にポリ塩化ビニリデン樹脂、スチレンブタジエンゴム、ゼラチン等の下塗り処理を行ったり、さらにこれらの処理を組み合わせた処理を行うことができ

る。仮支持体の熱可塑性樹脂層の面は特別な処理を行う必要なく、適当な密着性と、剥離性が実現できる。また、滑り性を良好するため、もしくは該感光性樹脂層の仮支持体裏面との不都合な接着を防止するため、仮支持体の裏面に公知の微粒子含有滑り性組成物、シリコン化合物を含有する離型剤組成物等を塗布することも有用である。

【0039】本発明のカラーフィルターの欠陥修正法の工程は、概略下記の通りである。先ず、感光性転写材料の被覆シートを取除き、加圧、好ましくは加温下で、着色感光性樹脂層を修正すべき欠陥を有するカラーフィルター層上に貼り合わせる。この時の感光性転写材料は、欠陥部を修正すべき色の着色感光性転写材料が選ばれる。そして欠陥部を完全に覆うサイズであればよい。貼り合わせには、公知のラミネーター、真空ラミネーター、例えばアイロンなどの部分的に加熱加圧のできる工具等が使用でき、更に生産性を高めるためにオートカットラミネーターの使用も可能である。その後仮支持体を剥がし、もしくは仮支持体を付けたまま、カラーフィルター層の基板を介して、欠陥部分を完全に含む範囲を露光する。この際、基板上にある各画素により光が吸収されるので、特別なマスクを使用しなくても実質的に欠陥部分の着色感光層のみが硬化する。レーザー等のビーム光源を用いて欠陥部分だけを照射しても良いし、所定のマスクを介して着色感光性樹脂層側から露光しても良い。

【0040】マスクを介さないで露光しても、欠陥部以外の画素もしくはブラックマトリクス上に存在する着色感光性転写材料に対しては、赤、緑、青、ブラックマトリクスなどに遮蔽され露光量が減少する。このため欠陥部での十分な硬化を行うに必要な露光量を与えても、欠陥部以外の着色感光性転写材料の硬化度は低く、現像処理により除去することができる。しかし必要以上に露光量を増加すると、画素により遮蔽された部分においても硬化して現像できない状態になるので、露光量を適当な範囲に調節しなければならない。この露光量の範囲は、当業者が適宜決定することができるが、以下の方法を用いることがより好ましい。

【0041】実質的に欠陥部に対応する着色感光性樹脂層のみを硬化させるには、修正に用いる着色感光性樹脂層の感光波長域において、基板上に形成されている赤、緑、青及びブラックマトリクス各画素の光透過率が2%以下になるようにする。この場合には、画素の上にあ*

熱可塑性樹脂層処方H1:

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジル

メタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合組成比(モル比))

=55/28.8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000)

15重量部

ポリプロピレングリコールジアクリレート(平均分子量=822)

6.5重量部

* 着色感光性樹脂層は実質的に硬化せず、一方欠陥部分の着色感光性樹脂層は十分に硬化するので、引き続き処理、例えば現像処理により、前者のみ容易に除去することができる。光透過率が2%を越えると、画素の上にある着色感光性樹脂層も部分的に硬化して除去することが困難となる場合がある。

【0042】上述した、各画素の光透過率を2%以下とするには、例えば次の方法が挙げられる。第一は、各画素を構成する組成物の中に予め光吸収剤を添加しておく方法である。光吸収剤としては、公知の化合物が使用可能であり、ベンゾフェノン誘導体(ミヒラーズケトン等)、メロシアン系化合物、金属酸化物等が好ましい。具体的には、上記ミヒラーズケトンの他、2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトチアゾリン、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。

【0043】第二は、欠陥修正時の露光波長を選択する方法である。即ち、欠陥部分に密着させた着色感光性樹脂層の感光波長域において、基板上に形成されている各色の画素の光透過率が2%以下である波長を有する光を照射する。具体的には、400nm以上の波長領域をカットする光学フィルターを介して露光することにより、赤、緑、青、ブラックマトリクス画素による、特に青色画素による光遮蔽の程度が増加するので、露光量を増加させることができ、欠陥部分を十分硬化させることができる。

【0044】第三は、予め基板の裏面にこのような特性を有する遮光層(例えば、上記光吸収剤を含有する層)を設けておき、露光後にこれを除去する方法である。

【0045】次いで、感光性樹脂層の被露光量が少ない未硬化部を除去する。通常の方法により現像液を用いて現像することが好ましいが、機械的に除去することも可能である。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。「部」は重量部を表す。

【0046】

【実施例】

実施例1

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に下記の処方H1からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が20μmの熱可塑性樹脂層を設けた。

【0047】

13	14
テトレエチレングリコールジメタクリレート	1.5重量部
p-トルエンスルホンアミド	0.5重量部
ベンゾフェノン	1.0重量部
メチルエチルケトン	30重量部

【0048】次に上記熱可塑性樹脂層上に下記処方B1 * m厚の分離層を設けた。

から成る塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が1.6 μ m * 【0049】

分離層処方B1:

ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製PVA205、鹸化率=80%)	130重量部
ポリビニルピロリドン (GAFコーポレーション社製PVP、K-90)	60重量部
弗素系界面活性剤 (旭硝子 (株) 社製サーフロンS-131)	10重量部
蒸留水	3350重量部

【0050】上記熱可塑性樹脂層及び分離層を有する4枚の仮支持体の上に、それぞれ表1の処方に有する、黒色 (B1層用)、赤色 (R層用)、緑色 (G層用) 及び※

※青色 (B層用) の4色の感光性溶液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が2 μ mの着色感光性樹脂層を形成した。

【0051】

表1: 感光層の処方

	R層	G層	B層	K層
ベンゾジメタクリレート/ マクリル酸共重合体 (モル比=73/27、 粘度=0.12)	60.0	60.0	60.0	60.0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
ミヒラーズケトン	2.4	2.4	2.4	2.4
2-(4-クロロフェニル) ジフェニルイミダゾール2量体	2.5	2.5	2.5	2.5
イルガシンレッドBPT (赤色)	5.4	---	---	---
スーダンプルー (青色)	---	5.2	---	---
銅フタロシアニン (緑色)	---	---	5.6	---
カーボンブラック (黒色)	---	---	---	5.6
メチルセロソルブアセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0052】さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン (厚さ12 μ m) の被覆シートを圧着し、赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。各感光性樹脂層の感光波長は350nm~420nmであり、露光光源として超高压水銀灯を用いた場合の主感光波長は365nm (i線) と405nm (h線) であり、赤、緑、青各画素の光透過率は下表の通りであった。

【0053】

表2: 各色画素の光透過率

	i線	h線
赤色	1.0%	1.0%
緑色	0.5%	0.8%
青色	0.2%	30.0%

【0054】この感光性転写材料を用いて、以下の方法でカラーフィルターを作成した。表面に2000オング 50

ストローム厚の酸化珪素の被膜を有するソーダガラス基板 (厚さ1.1mm、30cm×40cm) を、アミノ基含有シランカップリング剤 (信越化学製KBM603) の1%水溶液中に1分間浸漬し、水洗乾燥した。このガラス基板上に、赤色感光性転写材料の被覆シートを剥離し、感光性樹脂層面をラミネーター (大成ラミネーター (株) 製VP-11) を用いて加圧 (0.8kg/cm²)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。次に所定のフォトマスク (画素の大きさが40 μ m×200 μ m) を介して、2KW超高压水銀灯を有するアライナーを用いて、50mj/cm²の露光量で露光し、CD (フジハントエレクトロニクステクノロジー社製現像液の商品名) と水の1:10混合水溶液でスプレー現像して不要部を除去し、ガラス基板上に赤色画

素パターンを形成した。次いで、赤色画素パターンが形成されたガラス基板上に、緑色感光性転写材料を上記と同様にして貼り合わせ、剥離、マスクを通した露光、現像を行ない、緑色画素パターンを形成した。同様な工程を青色、黒色感光性転写材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを形成した。ただし黒色感光性転写材料の露光時にはブラックマトリックスのマスクを使用した。得られたブラックマトリックスを有するカラーフィルターは画素の欠落もなく、下地との密着性も良好であった。

【0055】同様に、100枚のカラーフィルターを作成したところ、このうち3枚には赤色、緑色、青色ブラックマトリックスの各画素にそれぞれ1箇所ずつの欠落が見いだされた。上記欠落部を含む領域に3cm×10cmのサイズのそれら欠落部と同色の感光性転写材料を用い、感光性樹脂層をカラーフィルター層上に置き、前記のラミネータを用いてそれぞれの欠落部に貼り*

表3：感光層の処方

	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート／ メタクリル酸共重合体 (モル比＝73／27、 粘度＝0.12)	60.0	60.0	60.0	60.0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
2－(p－メトキシフェニル)－ 4,6－ビス(トリスクロルメチル) －s－トリアジン	2.0	2.0	2.0	2.0
イルガシンレッドBPT	5.4	---	---	---
スーダンプルー	---	5.2	---	---
銅フタロシアニン	---	---	5.6	---
カーボンブラック	---	---	---	5.6
酸化亜鉛	2.0	2.0	---	---
メチルセロソルブアセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0058】

表4：各色画素の光透過率

	i線	h線
赤色	0.1%	0.1%
緑色	0.1%	0.1%
青色	0.2%	30.0%

【0059】実施例1と同様に発生した欠落部を修正したところ、実施例1と同様な良好な結果が得られた。

【0060】比較例1

露光時に東芝ガラスフィルター(UVD36c)を設置しなかった以外は、実施例1と同じ方法で欠陥の修正を※

表5：感光層の処方

* 合わせ、仮支持体を剥離し、基板の裏面からマスクを通さず露光した。但し、この場合に表2に示した通り青色画素のh線の透過率が2%を越えているので、超高圧水銀灯光源と基板の間に東芝ガラスフィルターUVD36cを設置して100mj/cm²の露光を与え、続いて現像を行った。画素の欠落部には赤色、緑色、青色、ブラックマトリックスのそれぞれの画素が形成され、透過率、ヘイズ等のフィルター特性や平坦性、密着性も元の非欠陥部分の画素と実質的に同等であり、満足に修正できたことが確認された。

10

【0056】実施例2

実施例1の表1の処方の代りに下記の表3の処方で各色の感光性転写シートを作成した以外は、実施例1と同様に行った。作成された感光性転写シートの各画素の光透過率は表4の通りであった。

【0057】

※行ったところ、Bの画素上に修正に用いた各色の感光性樹脂層が残留し、カラーフィルターとしての使用は困難であった。

40

【0061】比較例2

実施例1の表1の処方の代りに下記の表5の処方で各色の感光性転写シートを作成した以外は、実施例1と同様に行った。作成された感光性転写シートの各画素の光透過率は表6の通りであった。

【0062】

R層 G層 B層 K層

17	18			
ベンジルメタクリレート／ メタクリル酸共重合体 (モル比＝73／27、 粘度＝0.12)	60.0	60.0	60.0	60.0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
ミヒラーズケトン	1.5	1.5	1.5	1.5
2-(p-クロロフェニル) ジフェニルイミダゾール2量体	2.5	2.5	2.5	2.5
イルガシンレッドBPT	5.4	---	---	---
スーダンプルー	---	5.2	---	---
銅フタロシアニン	---	---	5.6	---
カーボンブラック	---	---	---	5.6
メチルセロソルブアセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0063】

表6：各色画素の光透過率

	i線	h線
赤色	3.5%	0.1%
緑色	0.1%	0.1%
青色	0.2%	30.0%

【0064】実施例1と同様に発生した欠落部を修正したが、実施例1と同じ露光量で行ったところ、赤色画素のi線透過率が2%を超えているので、赤色画素上に現像不良が発生した。また、露光量を半分にしてみたところ、赤色画像上の現像不良は発生しなかったが、露光*

表7：感光層の処方

	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート／ メタクリル酸共重合体 (モル比＝73／27、 粘度＝0.12)	60.0	60.0	60.0	60.0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
2-(p-メトキシフェニル)- 4,6-ビス(トリスクロールメチル)- s-トリアジン	2.0	2.0	2.0	2.0
イルガシンレッドBPT	5.4	---	---	---
スーダンプルー	---	5.2	---	---
銅フタロシアニン	---	---	5.6	---
カーボンブラック	---	---	---	5.6
メチルセロソルブアセテート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

【0067】

表8：各色画素の光透過率

	i線	h線
赤色	4.1%	0.1%
緑色	0.1%	0.1%
青色	0.2%	30.0%

* 量が少ないために、修正部が十分に硬化せず、非欠陥部との間に段差が発生してしまった。

【0065】比較例3

実施例2の表3の処方の代わりに下記の表7の処方（酸化亜鉛を除去した処方）で各色の感光性転写シートを作成した以外は、実施例2と同様に行った。作成された感光性転写シートの各画素の光透過率は表8の通りであった。

【0066】

たが、実施例 1 と同じ露光量で行ったところ、赤色画素の i 線透過率が 2 % を超えているので、赤色画素上に現像不良が発生した。また、露光量を半分にして行ったところ、赤色画像上の現像不良は発生しなかったが、露光量が少ないために、修正部が十分に硬化せず、非欠陥部との間に段差が発生してしまった。

【 0 0 6 9 】

【発明の効果】 本発明の、転写法及び裏露光によるカラーフィルターの欠陥修正方法は、簡単な操作で、容易に欠陥の修正が可能であり、修正後の平坦性に優れ画素の品質が高いため、カラーフィルター作成の歩留まりを大幅に向上させることができる。